ФИО соискателя Анашкин Юрий Викторович

Название диссертации «Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина каталитического крекинга на нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S катализаторах»

Шифр специальностей – 1.4.12 – Нефтехимия, 1.4.14 – Кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института http://zioc.ru/

12 апреля 2022 года

Дата приема к защите

15 апреля 2022 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <u>https://vak.minobrnauki.gov.ru</u>

19 апреля 2022 года

На правах рукописи

АНАШКИН Юрий Викторович

Селективное гидрирование диенов и гидрообессеривание модельного бензина каталитического крекинга на нанесенных КСо(Ni)Mo(W)S катализаторах

1.4.12 – Нефтехимия 1.4.14 – Кинетика и катализ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

МОСКВА – 2022

Работа выполнена на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет»

<u>Научный руководитель:</u>	ИШУТЕНКО Дарья Игоревна
	кандидат химических наук, старший научный
	сотрудник лаборатории «Перспективные
	технологии переработки возобновляемого
	органического сырья и аккумулирования
	водорода» Самарского государственного
	технического университета (СамГТУ)
Научный консультант:	НИКУЛЬШИН Павел Анатольевич
	доктор химических наук, заместитель
	генерального директора по науке Всероссийского
	научно-исследовательского института по
	переработке нефти (ВНИИ НП)
Официальные оппоненты:	ЛАВЛЕТШИН Артур Раисович
<u> </u>	доктор технических наук. заместитель директора
	Института нефтехимпереработки (АО «ИНХП», г.
	Уфа). лиректор лепартамента приклалных
	научных исследований и разработок АО "ИНХП"
	ВУТОЛКИНА Анна Викторовна

кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа, НИЛ катализа и нефтехимического синтеза МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

Ведущая организация:ФГБУНФИЦ«Институткатализаим. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН»

Защита состоится «21» июня 2022 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета Д 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте https://zioc.ru/. Автореферат разослан «____» _____ 2022 года.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН

Ученый секретарь диссертационного совета Д 24.1.092.02 кандидат химических наук

Е.А. Редина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Ужесточение экологических норм, касающихся выхлопных газов работающих на бензине транспортных средств, заставляет нефтепереработчиков всего мира непрерывно улучшать свойства моторных топлив. С 2016 года НПЗ России приступили к реализации стратегии по выпуску бензинов нового стандарта «Евро-6», характеризующихся улучшенными экологическими свойствами, в том числе сверхнизким содержанием серы. Одновременно с этим, экономически обоснованным является увеличение глубины переработки нефти за счет мощностей вторичных процессов производства наращивания светлых нефтепродуктов, одним из которых является каталитический крекинг. Получаемый в результате бензин каталитического крекинга (БКК) использовать в производстве товарного топлива нельзя ввиду высокого содержания в нем серы и большого количества непредельных углеводородов: олефинов и диенов, первые из которых обеспечивают высокое октановое число, вторые снижают стабильность топлив, поэтому БКК предварительно подвергают квалифицированной переработке.

Ключевым процессом в производстве «чистых» топлив является процесс гидроочистки. Однако использование традиционных $Co(Ni)Mo(W)S/Al_2O_3$ катализаторов гидроочистки вызывает чрезмерное гидрирование олефиновых углеводородов (ГИДО), что приводит к значительной потере октанового числа гидрогенизата. В свою очередь, диены могут полимеризоваться в теплообменниках, трубах печей или реакторах гидроочистки и приводить к преждевременному закоксовыванию катализатора основного слоя. Поэтому требуется предварительное селективное гидрирование диенов (ГИДД) до олефинов. В связи с описанным выше разработка полифункционального актуальным является катализатора композиции из нескольких катализаторов на основе сульфидов переходных металлов, позволяющих проводить комплексную переработку БКК, сочетающую в себе процессы удаления сернистых соединений, частичного гидрирования диенов с одновременным минимальным восстановлением олефинов, с целью сохранения октанового числа. Известно, что модифицирование традиционных катализаторов калием позволяет увеличить их селективность Sглс/гидо, но при этом снижает активность. Таким образом, оптимизация каталитических характеристик модифицированных калием катализаторов является актуальной задачей, для решения которой необходимо понимание закономерностей протекания реакций гидродесульфуризации (ГДС), селективного ГИДД и ГИДО в условиях процесса гидроочистки на нанесенных KCo(Ni)Mo(W)S катализаторах, выявление основных взаимосвязей между физико-химическими характеристиками катализатора, составом носителя и каталитическими свойствами в указанных реакциях.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-73-10446.

<u>Цель работы</u>

Исследование гидрокаталитических превращений серосодержащих, диеновых и олефиновых углеводородов в присутствии нанесенных КСо(Ni)Mo(W) сульфидов для создания катализатора или пакета катализаторов гидропереработки БКК, обеспечивающих получение низкосернистого компонента товарного бензина с минимальной потерей октанового числа.

<u>Научная новизна</u>

Впервые исследовано влияние способа синтеза, применения $H_3PW_{12}O_{40}$ и K_2MoS_4 в качестве прекурсоров сульфидной активной фазы и типа используемого носителя (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂) на свойства частиц активной фазы KCo(Ni)Mo(W)S катализаторов и их каталитическую активность в совместно-протекающих реакциях ГДС тиофена и ГИДО *н*-гексена-1; ГИДД *н*-гексадиена-1,5 и ГИДО *н*-гептена-1.

Впервые обнаружено, что природа используемого носителя оказывает значительное влияние на селективность как в гидрировании диенов, так и в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 для триметаллических KCoMoS катализаторов. Показано, что KCoMoS катализатор, нанесенный на SiO₂, обладает наибольшей ГДС/ГИДО селективностью, а катализатор, синтезированный на основе TiO₂, проявляет наибольшую селективность в неполном гидрировании диенов.

Впервые установлено, что катализаторы, синтезированные на основе K₂MoS₄ и ацетилацетоната кобальта Co(acac)₂, показывают более высокую активность в селективном гидрировании диенов, чем калийсодержащие катализаторы на основе H₃PMo₁₂O₄₀ и цитрата Co.

Практическая значимость

Установленные в работе зависимости каталитических свойств наноразмерных сульфидов переходных металлов от их состава и морфологии могут быть использованы при разработке промышленной технологии производства катализаторов селективного гидрирования диенов и селективной гидроочистки БКК. Предложены состав и способ синтеза высокоактивного и селективного катализатора гидроочистки высокосернистого БКК. Предложены состав и способ синтеза селективного катализатора гидроочистки низкосернистого сырья с высокой концентрацией олефинов. Предложены состав и способ синтеза катализатора для селективного гидрирования диенов, входящих в БКК.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния модифицирования калием Ni(Co)W/Al₂O₃ катализаторов на физико-химические свойства и каталитическое поведение в реакциях ГДС тиофена и ГИДО *н*-гексена-1.

2. Закономерности влияния природы носителя на физико-химические свойства KCoMoS/Sup (где Sup – это носитель, один из Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂) катализаторов, а также на их каталитическое поведение в совместной гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1.

3. Закономерности влияния способа синтеза и типа используемых прекурсоров на физико-химические свойства Co_{0.5}-K₂MoS/SiO₂ катализаторов, а также их каталитическое поведение в реакциях ГДС тиофена, ГИДО *н*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1.

<u>Апробация работы</u>

Основные результаты диссертационной работы были представлены на Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) (Россия, Самара, 2016), Х Международной конференции «Механизмы Каталитических Реакций» (Россия, Светлогорск, 2016), ХХ Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Россия, Екатеринбург, 2016), II Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Россия, Плес, 2017), XIII Международном Европейском конгрессе по катализу «EuropaCat» (Италия, Флоренция, 2017), VIII научной

конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Россия, Москва, 2017), VIII Международной конференции Российского Химического Общества имени Д. И. Менделеева (Россия, Москва, 2017), III Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Россия, Иваново, 2018), II Международном симпозиуме по гетерогенном катализу: двигателю экономики (Болгария, София, 2018), XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Россия, Звенигород, 2019), Международном симпозиуме по молекулярным аспектам катализа сульфидами «MACS-VIII» (Франция, Кабур, 2019).

<u>Личный вклад соискателя</u>

Диссертант лично выполнял описанные в работе синтезы катализаторов; определял каталитические свойства и обрабатывал полученные результаты; принимал участие в интерпретации и обработке данных физико-химических методов анализа. Совместно с научным руководителем и научным консультантом проводил анализ полученных данных, их обобщение и подготовку публикаций.

<u>Публикации</u>

По теме диссертации опубликованы 4 статьи (в журналах из перечня ВАК) и 15 тезисов и материалов докладов конференций, получено 2 патента РФ на изобретения.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 175 страницах, включает 31 таблицу и 67 рисунков. Список литературы содержит 204 наименования.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении рассмотрено современное состояние, место и значение процесса гидрооблагораживания БКК, сформулированы цель и задачи работы, обоснована ее актуальность.

В первой главе диссертации приведен обзор литературных данных, посвященный составу и особенностям гидрооблагораживания БКК. Представлены современные процессы переработки БКК и перспективы их использования. Проанализированы кинетические и термодинамические особенности гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования олефинов и диенов, входящих в состав БКК, на Co(Ni)Mo(W) сульфидных катализаторах. Подробно рассмотрены структура и свойства активной фазы и активных центров этих катализаторов. Показаны преимущества сульфидов переходных металлов, модифицированных калием, с точки зрения повышения ГДС/ГИДО селективности. Рассматриваются способы направленного формирования частиц активной фазы КСо(Ni)Mo(W) катализаторов. Основное внимание уделено использованию носителей различной природы, а также применению различных оксидных и сульфидных прекурсоров как перспективным приемам увеличения ГДС активности и ГДС/ГИДО селективности сульфидной фазы. Сформулирована цель работы.

Во второй главе приведены сведения об объектах и методах исследования.

В качестве носителей использовали несколько типов промышленных материалов: γ-Al₂O₃ (Sasol), силикагель SiO₂ (Sigma-Aldrich), анатаз TiO₂ (ChemPur) и смесь моноклинной и тетрагональной фаз ZrO₂ (ChemPur).

В качестве исходных соединений для формирования активной фазы использовали $H_3PW_{12}O_{40}$ (**PW**₁₂**ГПК**) (хч), $H_3PMo_{12}O_{40}$ (**PMO**₁₂**ГПК**) (хч), K_2MoS_4 (**TTMK**), CoCO₃ (хч), NiCO₃ (хч), Co(acac)₂×H₂O (хч) и KOH (хч). Лимонную

кислоту (хч) использовали как органический комплексообразователь. К₂MoS₄ был синтезирован согласно известной методике. Для подтверждения структуры прекурсоров использовались методы ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофазовый анализ и синхронный термический анализ.

Катализаторы готовили методами однократной или последовательной пропитки (в случае катализатора «Co+KMo» из серии (Co_{0.5})-K₂MoS₄/SiO₂) носителей по влагоемкости совместными растворами предшественников активных компонентов с последующей сушкой при температурах 60, 80 и 110 °C и выдержкой в течение 2 ч на каждом этапе или сушкой при 80 °C в течение 2 ч. Содержание металлов в синтезированных катализаторах контролировали на рентгенофлуоресцентном анализаторе EDX800HS.

Для дальнейшего определения физико-химических и каталитических свойств катализаторы всех серий сульфидировали жидкофазно с использованием смеси диметилдисульфида и *н*-гептана (6 % мас. серы) в две стадии на проточной установке: на первой стадии (низкотемпературной) катализатор сульфидировали при 240 °C в течение 10 ч, на второй (высокотемпературной) – при 340 °C в течение 6 ч (общее время сульфидирования – 24 ч).

Полученные носители и катализаторы в оксидном и сульфидном состояниях исследовали различными физико-химическими методами: 1) низкотемпературной адсорбции азота на поромере Quantachrome Autosorb 1 для определения текстурных характеристик; 2) термопрограммируемой десорбции NH₃ на приборе TPDRO 1100 кислотности катализаторов; термопрограммируемого лля измерения 3) восстановления (**ТПВ**) на анализаторе TPDRO 1100 для определения прочности связи «металл-сера»; 4) просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) на приборе Tecnai G2 30 для расчета геометрических характеристик частиц активной фазы; 5) рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Axis Ultra DLD для определения поверхностной концентрации элементов и электронного состояния металлов активной фазы.

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовали в следующих модельных реакциях:

(I) совместно-протекающие ГДС тиофена (1000 ppm серы) и ГИДО *н*-гексена-1 (36% мас.) на проточной установке с микрореактором. Условия проведения процесса гидроочистки: температуры 250, 280, 300, 340 °C, давление 1.5 МПа, объемная скорость подачи сырья (ОСПС) 5 ч⁻¹, соотношение H₂:сырье 100 нл/л. Продукты реакции идентифицировали по временам удерживания коммерчески доступных стандартов и методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Все исследованные образцы катализаторов достигали стационарного состояния через 5-6 ч непрерывных испытаний и сохраняли свою активность и селективность вплоть до окончания эксперимента.

Протекающие при совместной гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 реакции представлены на схеме 1.



Схема 1 – Схема основных реакций, протекающих в совместной гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1

Константы скорости реакций ГДС тиофена и ГИДО *н*-гексена-1 псевдопервого порядка определяли по уравнениям:

$$k_{\rm rdc} = -\frac{F_{\rm T}}{m_{\rm kar}} \ln(1 - x_{\rm \Gamma dC}) \qquad {\rm M} \qquad k_{\rm rudo} = -\frac{F_{\rm F}}{m_{\rm kar}} \ln(1 - x_{\rm \Gamma udO}) \tag{1}$$

где $k_{\Gamma ДC(\Gamma ИДO)}$ – константа скорости реакции (моль г⁻¹ ч⁻¹), $x_{\Gamma ДC}$ – конверсия тиофена (доли от единицы), $x_{\Gamma ИДO}$ – степень гидрирования *н*-гексена-1 (доли от единицы), $F_{T(\Gamma)}$ – расход тиофена (*н*-гексена-1) (моль/ч), $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г).

Для оценки избирательности катализатора по отношению к одной из параллельно протекающих реакций использовали коэффициент *S*_{ГДС/ГИДО}, который рассчитывали по следующему уравнению:

$$S_{\Gamma Д C/\Gamma И Д O} = \frac{\ln(1 - x_{\Gamma Д C})}{\ln(1 - x_{\Gamma И Д O})}$$
(2)

где *х*_{ГДС} – конверсия тиофена (доли от единицы), *х*_{ГИДО} – степень гидрирования *н*-гексена-1 (доли от единицы).

Частоту оборотов в реакциях ГДС тиофена и ГИДО *н*-гексена-1 (*TOF*_{ГДС} и *TOF*_{ГИДО}, с⁻¹) рассчитывали по следующим формулам:

$$TOF_{\Gamma \perp C} = \frac{F_{T} \cdot x_{\Gamma \perp C} \cdot M_{MO(W)S_2}}{m_{\kappa a \tau} \cdot C_{MO(W)S_2} \cdot D \cdot 3600} \qquad TOF_{\Gamma \mid \perp D} = \frac{F_{T} \cdot x_{\Gamma \mid \perp D} \cdot M_{MO(W)S_2}}{m_{\kappa a \tau} \cdot C_{MO(W)S_2} \cdot D \cdot 3600}$$
(3)

где $F_{T(\Gamma)}$ – расход тиофена (*н*-гексена-1) (моль ч⁻¹), $x_{\Gamma Д C}$ – конверсия тиофена (%), $x_{\Gamma И Д O}$ – степень гидрирования *н*-гексена-1 (%), $M_{Mo(W)S_2}$ – молярная масса Mo(W)S₂ (г/моль), $m_{\kappa a \tau}$ – масса катализатора (г), D - дисперсность частиц Mo(W)S₂, рассчитанная по результатам ПЭМ ВР, $C_{Mo(W)S_2}$ – содержание молибдена в Mo(W)S₂ фазе (мас. %), определенное методом РФЭС.

(II) совместно-протекающие гидрирование *н*-гексадиена-1,5 (ГИДД) (5% мас.) и ГИДО *н*-гептена-1 (30% мас.) на проточной установке с микрореактором. Продукты реакции идентифицировали по временам удерживания коммерчески доступных стандартов и методом ГХ-МС на приборе Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra. Условия процесса: температуры 250 и 340 °C, давление 1.5 МПа, ОСПС 3.3 ч⁻¹, соотношение H₂:сырье = 100 нл/л.

Селективное гидрирование *н*-гексадиена-1,5 рассматривалось в виде реакций гидрирования двойных связей (**схема 2**). Реакции изомеризации двойных связей с образованием других диенов также учитывались. Продукты изомеризации углеродного скелета *н*-гексадиена-1,5 и полимеризации в ходе экспериментов не обнаружены.



Схема 2 - Схема основных реакций, протекающих при гидрировании *н*-гексадиена-1,5 (ГИДД) и ГИДО *н*-гептена-1 (ГИДОС₇)

Активность катализаторов оценивали по уровням конверсии *н*-гексадиена-1,5 (*х*_{ГД}), ГИДО *н*-гептена-1 (*х*_{ГИДОС7}) и степени гидрирования *н*-гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД:

$$x_{\Gamma \mathcal{A}} = \frac{c_{\Gamma \mathcal{A}-1,5}^{0} - c_{\Gamma \mathcal{A}-1,5}}{c_{\Gamma \mathcal{A}-1,5}^{0}} \times 100\%$$
⁽⁴⁾

$$x_{\Gamma ИДОС_7} = \frac{C_{\Gamma \in \Pi T a H}}{c_{\Gamma \in \Pi T e H}^0} \times 100\%$$
(5)

ГИДД=
$$\frac{C_{\Gamma e \kappa c e h \omega} + C_{\Gamma e \kappa c a h}}{C_{\Gamma J - 1,5}^{0}} \times 100\%,$$
(6)

где $C_{\Gamma Д-1,5}^{0}$ и $C_{\Gamma ептен}^{0}$ – концентрации *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1 в сырье (мол %), соответственно; $C_{\Gamma Д-1,5}$, $C_{\Gamma ексены}$, $C_{\Gamma ексен}$ и $C_{\Gamma ептан}$ - концентрации *н*-гексадиена-1,5, гексенов, *н*-гексана и *н*-гептана-1 в продуктах (мол. %), соответственно.

Константы скорости протекающих реакций рассчитывались по уравнениям псевдопервого порядка следующим образом:

$$k_{\Gamma ИДД} = -\frac{F_{\Gamma \underline{\beta}-1,5}}{m_{\kappa ar}} \ln(1 - \Gamma U \underline{\beta} \underline{\beta})$$
(7)

$$k_{\Gamma U \square O C_7} = -\frac{\overline{F_{\Gamma e \Pi T e H}}}{m_{\kappa a T}} \ln(1 - x_{\Gamma U \square O C_7}), \qquad (8)$$

где $k_{\Gamma ИДД}$ – константа скорости гидрирования *н*-гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД (моль г⁻¹ ч⁻¹); $k_{\Gamma ИДОС_7}$ – константа скорости гидрирования *н*-гептена-1 (моль г⁻¹ ч⁻¹); $x_{\Gamma ИДОС_7}$ – значения степеней (доли от единицы) гидрирования *н*-гексадиена-1,5 по маршруту ГИДД и *н*-гептена-1, соответственно; *F* – мольный расход реагента (моль ч⁻¹) и $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г).

Для оценки селективности катализаторов был введен селективный фактор $SF_{C_6=/C_6}$, показывающий отношение гексенов к *н*-гексану в гидрогенизате. Значение $SF_{C_6=/C_6}>1$ указывает на преобладание реакций гидрирования *н*-гексадиена-1,5 по одной связи над полным гидрированием:

$$SF_{C_6} = \frac{C_6}{C_6}$$
(9)

где C₆= и C₆ – концентрации гексенов и *н*-гексана в гидрогенизате (моль), соответственно.

В третьей главе, состоящей из *двух* разделов, рассматривается влияние модифицирования активной фазы калием на характеристики и каталитические свойства (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов, синтезированных с использованием H₃PW₁₂O₄₀, в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *н*-гексен-1.

Состав катализаторов был выбран с учетом результатов предыдущих исследований [1, 2], где было показано, что наибольшая селективность *S*_{ГДС/ГИДО} достигается при мольном отношении K/Mo=1.77 и Co/Mo=0.5. В **таблице 1** представлены данные о химическом составе и текстурных характеристиках синтезированных катализаторов (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃.

(Содержание металлов, мас. %				Атомное отношение		Te xapa	Текстурные характеристики		
катализатор	Со	Ni	W	К	$\Sigma_{Me}{}^4$	$\frac{K}{W}$	(Co)Ni W	$S_{\rm E ext{ } ext{$	V _p ² , см ³ /г	$R_{3\phi}^{3},$ Å	
W/Al ₂ O ₃	-	-	20.1	-	20.1			173	0.39	48	
K-W/Al ₂ O ₃	-	-	19.9	7.4	27.3	1.75		148	0.36	48	
Co-W/Al ₂ O ₃	3.2	-	19.6	-	22.8		0.51	137	0.30	47	
Ni-W/Al ₂ O ₃	-	3.1	19.5	-	22.6		0.50	131	0.31	47	
K-Co-W/Al ₂ O ₃	3.1	-	19.7	7.5	30.3	1.79	0.49	134	0.27	47	
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	-	3.1	19.8	7.5	30.4	1.78	0.49	129	0.27	47	

Таблица 1 – Состав и текстурные характеристики синтезированных (K)- W/Al_2O_3 и (K)-Co(Ni)- W/Al_2O_3 катализаторов.

¹ Площадь поверхности, м²/г; ²Общий объем пор, см³/г; ³Эффективный радиус пор, Å;

⁴Суммарное содержание металлов, мас. %

Концентрация вольфрама в образцах находилась в диапазоне 19.5–20.1 % мас., а содержание кобальта/никеля и калия поддерживалось постоянным в пределах 3.1 и 7.5 % мас., соответственно. По мере роста суммарного содержания металлов и при сопоставимом эффективном радиусе пор удельная площадь поверхности и общий объем пор закономерно уменьшались.

На рисунке 1 показаны типичные ПЭМ ВР микрофотографии катализаторов.



Рисунок 1 - ПЭМ-снимки синтезированных (К)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ катализаторов.

Черные нитевидные полосы соответствую слоям кристаллитов WS₂, межплоскостное расстояние в которых близко к 0.65 нм. Допуская, что частицы Co(Ni)WS активной фазы представляют собой идеальные гексагональные структуры, становится

возможным расчет их геометрических характеристик на основе статистической обработки данных, полученных методами ПЭМ ВР и РФЭС [2] (таблица 2).

Катализатор	$\overline{L}{}^{1}$, нм	\overline{N}^2	D^{3}	$(f_{\rm e}/f_{\rm c})_{\rm W}^4$	$(f_e/f_c)_{Co(Ni)W}^5$
W/Al ₂ O ₃	5.1	1.9	0.23	6.5	-
K-W/Al ₂ O ₃	7.0	2.0	0.17	9.4	-
Co-W/Al ₂ O ₃	4.9	1.9	0.24	6.2	4.0
Ni-W/Al ₂ O ₃	4.7	1.9	0.25	5.8	6.1
K-Co-W/Al ₂ O ₃	6.3	2.5	0.23	8.3	2.0
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	6.0	2.3	0.25	7.9	5.6

Таблица 2 - Морфология (К)-WS2 или (К)-Ni(Co)WS2 частиц активной фазы катализаторов.

¹Средняя длина частиц активной фазы;

²Среднее число слоев WS₂ в кристаллите;

³Дисперсность частиц активной фазы, рассчитанная как отношение краевых атомов W (расположенных на углах и ребрах кристаллитов WS_2) к их общему количеству в правильном шестиугольнике, средняя длина и число слоев WS_2 в котором найдены методом ПЭМ ВР;

⁴Отношение количества атомов W, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству атомов W, расположенных на углах кристаллита WS₂;

⁵Отношение количества Co(Ni)W центров, расположенных на ребрах кристаллита, к количеству Co(Ni)W центров, расположенных на углах.

Для синтезированных катализаторов наиболее характерными были полислойные частицы. Промотирование кристаллитов WS₂ металлами Co/Ni закономерно приводило к снижению средней длины сульфидных частиц и не влияло на число слоев кристаллита Co(Ni)WS₂, тогда как модифицирование катализаторов калием способствовало небольшому росту средней длины кристаллитов (в среднем на 1.5 нм) и числа слоев (в среднем на 0.5), что может быть связано с частичным уменьшением взаимодействия между кристаллитами активной фазы и носителем. Отношение количества реберных центров к угловым в частицах WS₂ (f_e/f_c)_W варьировалось в широких пределах от 5.8 для образца Ni-W/Al₂O₃ до 9.3 для катализатора K-W/Al₂O₃, в то время как максимальное отношение (f_e/f_c)_{Co(Ni)W} промотированных активных центров было обнаружено в образце Ni-W/Al₂O₃.

Результаты ТПВ катализаторов (К)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ представлены на рисунке 2.

 W/Al_2O_3 Промотирование катализатора Со или Ni приводило к снижению температуры первого пика восстановления, что косвенно свидетельствует большей 0 реакционной способности центров W-S активных промотированных катализаторов по сравнению с непромотированным аналогом.

Площадь первого пика восстановления также увеличилась, что может быть вызвано ростом количества активных центров. Дальнейшее



Рисунок 2 – Кривые ТПВ синтезированных (К)-Ni(Со)-W/Al₂O₃ катализаторов (в сульфидной форме).

модифицирование катализаторов щелочным металлом оказало противоположный эффект: наблюдалось повышение температуры первого пика восстановления, что может

быть связано с увеличением прочности связи W-S, а уменьшение площади пика косвенно свидетельствовало о снижении количества активных центров. Модифицирование образца W/Al₂O₃ калием не оказало влияния на температуру первого пика восстановления.

Состав и состояние частиц на поверхности сульфидированных (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ катализаторов определяли методом РФЭС. На **рисунке 3** показаны W4f РФЭ-спектры, записанные для (K)-Ni-W/Al₂O₃ катализаторов.



Рисунок 3 - W4f РФЭ-спектры, записанные для (K)-Ni-W/Al₂O₃ катализаторов (голубым показан W^{6+} в оксидном состоянии; зеленым - оксисульфид WS_xO_y ; красным - WS₂).

Для всех сульфидированных образцов катализаторов были рассчитаны относительные концентрации частиц (Co)Ni²⁺, (Co)NiS_x, (Co)NiWS, W⁶⁺, WS_xO_y и WS₂. Например, относительное количество частиц NiWS было определено с использованием следующего уравнения:

$$[\text{NiWS}](\%) = \frac{A_{\text{NiWS}}}{A_{\text{NiWS}} + A_{\text{NiS}} + A_{\text{Ni}2^+}},\tag{10}$$

где A_X – площадь пика частиц х.

Состав и характеристики (K)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ образцов показаны в таблице 3. Степень промотирования кристаллитов Co(Ni)WS₂ и их ребер рассчитаны аналогично работе [2].

Катализатор	Содержан	Содер	жание W,	% отн.	(Co/W) _{slab} /	(Co/W) _{edge} /		
Kurumsurop	Co(Ni)WS	Co(Ni)S _x	Co(Ni) ²⁺	WS_2	WS _x O _y	W ⁶⁺	(Ni/W) _{slab} ¹	$(Ni/W)_{edge}^2$
W/Al ₂ O ₃	-	-	-	72	1	27	-	-
K-W/Al ₂ O ₃	-	-	-	71	1	28	-	-
Co-W/Al ₂ O ₃	43	49	8	70	9	21	0.16	0.64
Ni-W/Al ₂ O ₃	48	31	21	66	6	28	0.25	0.98
K-Co-W/Al ₂ O ₃	8	82	10	69	12	19	0.05	0.24
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	29	60	11	61	18	21	0.15	0.75

Таблица 3 - Состав и характеристики (К)-W/Al₂O₃ и (К)-Ni(Co)-W/Al₂O₃ катализаторов.

¹(Co/W)_{slab}/(Ni/W)_{slab} - степень промотирования кристаллитов Co(Ni)WS₂;

²(Co/W)_{edge}/(Ni/W)_{edge} - степень промотирования ребер кристаллитов Co(Ni)WS₂.

Модифицирование синтезированных катализаторов щелочным металлом привело к сильному снижению количества активных CoWS и NiWS фаз с 43 до 8% отн. и с 48 до 29% отн., соответственно. В то же время возросло содержание CoS_x и NiS_x частиц: от 49 до 82% отн. и от 31 до 60% отн., соответственно. Модифицирование щелочным металлом

промотированных катализаторов на основе W привело к снижению степени промотирования реберных центров как для Ni-, так и для Co-содержащих образцов.

Каталитические свойства синтезированных (К)-W/Al₂O₃ и (К)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке модельного БКК, содержащего тиофен и *н*-гексен-1, приведены в таблице 4.

Катализатор	Конве	осия, %	Константа с (моль	корости ×10 ⁵ ч ⁻¹ г ⁻¹)	$TOF \times$	<i>S</i> гдс/гидо	
	ГДС	ГИДО	$k_{\Gamma m JC}$	kгидо	ГДС	ГИДО	
W/Al ₂ O ₃	18.0	41.0	1.4	512	0.26	79.0	0.3
K-W/Al ₂ O ₃	2.0	0.2	0.2	2	0.04	0.4	9.1
Co-W/Al ₂ O ₃	35.0	28.0	3.2	319	0.53	55.0	1.0
Ni-W/Al ₂ O ₃	73.0 ^a	51.0 ^a	98.9	6995	8.10	738.0	1.4
K-Co-W/Al ₂ O ₃	15.0	19.0	1.2	212	0.29	49.0	0.7
K-Ni-W/Al ₂ O ₃	5.9	12.1	0.5	126	0.13	34.0	0.4

Таблица 4 - Каталитические свойства (K)-W/Al₂O₃ и (K)-Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов в гидроочистке модельного БКК (T=250 °C, P = 1.5 МПа, ОСПС = 5 ч⁻¹, H₂/сырье = 100 нл/л).

^аОСПС =50 ч⁻¹

Промотирование Со или Ni образца W/Al₂O₃ положительно сказывалось на активности Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов. Промотирование кобальтом привело к 4кратному увеличению $TOF_{\Gamma ДC}$ и 1.6-кратному увеличению $TOF_{\Gamma ИДO}$ по сравнению с непромотированным W/Al₂O₃. Для промотированного Ni образца также наблюдался рост $TOF_{\Gamma ДC}$ и $TOF_{\Gamma ИДO}$ - в 62 раза и в 22 раза, соответственно. Увеличение значений $TOF_{\Gamma ДC}$ и $TOF_{\Gamma ИДO}$ хорошо согласуется со смещением первого пика восстановления в сторону более низких температур на кривых TIIB (**рисунок 2**).

Промотированный никелем катализатор оказался более чувствительным к модификации калием, чем K-Co-W/Al₂O₃. Включение калия в активную фазу катализатора K-Co-W/Al₂O₃ привело к образованию смеси частиц CoS_x и KWS за счет частичной миграции атомов Co, тогда как в случае K-Ni-W/Al₂O₃ активная фаза предположительно была представлена частицами KNiWS. Активность калий-модифицированных катализаторов, в зависимости от состава преобладающих на поверхности частиц активной фазы, изменялась следующим образом:

KWS < KNiWS << CoS_x + KWS

При этом стоит отметить, что наиболее активной оказалась смесь CoS_x и KWS, хотя относительное количество активной фазы CoWS в таком катализаторе по данным РФЭС было меньше, чем в K-Ni-W/Al₂O₃ образце. Это может быть связано со вкладом побочного эффекта спилловера от частиц CoS_x , приводящего к активации водорода на поверхности с последующим повышением активности частиц KWS.

Модифицирование калием Co(Ni)-W/Al₂O₃ катализаторов привело к снижению значения селективности $S_{\Gamma Д C / \Gamma U Д O}$, в то время как для аналогичных CoMo образцов было характерно значительное повышение селективности $S_{\Gamma Д C / \Gamma U Д O}$ [2]. Было установлено, что коэффициент селективности $\Gamma Д C / \Gamma U Д O$ К-модифицированных CoMo-систем увеличивается с ростом соотношения реберных активных центров к угловым в кристаллитах (Co)MoS₂ [3, 4]. При этом характер данной зависимости $S_{\Gamma Д C / \Gamma U Д O}$ селективности от отношения f_e/f_c для модифицированных катализаторов был более

выраженным, чем для немодифицированных, на основании чего было выдвинуто предположение об изменении природы активных центров при добавлении калия.

Для лучшего понимания взаимосвязи между отношением числа реберных активных Co(Ni)W центров к угловым и селективностью *S*_{ГДСЛИДО} немодифицированных и К-модифицированных Co(Ni)W катализаторов была построена соответствующая зависимость (**рисунок 4**).

Наблюдаемая тенденция для немодифицированных W-содержащих катализаторов была аналогичной системам на основе Мо: увеличение соотношения реберных и **VГЛОВЫХ** центров В кристаллитах активных Со(Ni)W(Mo)S₂ приводило к росту селективности *S*ГДС/ГИДО, хотя для одних значений И тех же $(f_e/f_c)_{Co(Ni)W(Mo)}$ величина селективности для Co(Ni)W частиц оказалась ниже, чем для СоМо. Модифицирование непромотированной системы на основе W значительно увеличило селективность, *S*гдс/гидо Co-Niтогда для И как промотированных образцов наблюдалось противоположное явление — селективность *S*_{ГДС/ГИДО} снизилась. Таким образом, использование калия частично отравляло активные центры



Рисунок 4 – Зависимость селективности $S_{\Gamma Д C / T И Д O}$ в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 от отношения реберных центров к угловым для (Co)MoS [1], K_x-CoMoS [2], (K)-WS₂ и (K)-Co(Ni)WS катализаторов.

катализаторов на основе W, что также было обнаружено ранее для Мо-содержащих систем [2], однако, морфологический эффект в случае катализаторов на основе вольфрама отличался от наблюдаемого для молибденовых аналогов — степень сульфидирования активных металлов уменьшалась, а средняя длина кристаллитов активной фазы незначительно увеличивалась. В результате значение *S*_{ГДС/ГИДО} для модифицированных калием промотированных систем на основе W снижалось.

В четвертой главе, состоящей из *двух* разделов, рассматривается влияние природы носителя на каталитические свойства нанесенных KCoMoS катализаторов в совместной гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 и селективном гидрировании смеси *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1. Для синтеза образцов были использованы носители Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, отличающиеся друг от друга текстурными и кислотными свойствами (**таблица 5**).

таблица с Физ	Turindu 5 • • • • • • • • • • • • • • • • • •									
		Характер	оистики н	Характе	Характеристики катализаторов					
Катализатор	S _{БЭТ} , м²/г	V _р , см ³ /г	pI^1	Кислотность, мкмоль NH ₃ ·г ⁻¹	$S_{ m b ext{b} ext{j} ext{t}}, \ { m m}^2/{ m \Gamma}$	V _р , см ³ /г	$Ø_{ m эф}$, нм ²			
KCoMo/SiO ₂	356	0.99	~2.1	120	104	0.33	8.9			
KCoMo/TiO ₂	153	0.41	~3.5	284	70	0.24	3.8/9.5			
KCoMo/ZrO ₂	113	0.34	~4.0	237	50	0.17	3.8/6.8/11.6			
KCoMo/Al ₂ O ₃	200	0.62	~9.0	537	119	0.31	7.2/10.2			

Таблица 5 – Физико-химические свойства носителей и KCoMo/Sup катализаторов.

¹ значения рН в изоэлектрической точке по литературным данным;

² эффективный диаметр пор при моно-, би- и тримодальном распределении.

Количество наносимых металлов рассчитывалось таким образом, чтобы на 1 нм² поверхности носителя приходилось 4 атома Мо (**таблица 6**). Этот прием позволяет снизить влияние значительно различавшейся удельной площади поверхности носителей на дисперсность частиц нанесенной активной фазы.

Катацизатор	Содержание металлов мас. %			Молі отноц	Мольное отношение		\overline{N}	מ
Катализатор	Co	Mo	К	K Mo	Co Mo	– <i>L</i> , nm		
KCoMo/SiO ₂	4.2	13.7	11.2			6.2	2.2	0.20
KCoMo/TiO ₂	2.3	7.6	6.2	C	0.5	4.7	1.7	0.25
KCoMo/ZrO ₂	1.8	6.0	4.9	2	0.5	3.8	1.5	0.31
KCoMo/Al ₂ O ₃	2.9	9.3	7.6			4.0	1.8	0.29

Таблица 6 – Элементный состав и морфология частиц активной фазы синтезированных КСоМо/Sup катализаторов.

В результате статистической обработки данных, полученных методом ПЭМ ВР, было обнаружено, что для КСоМо/Sup образцов были характерны одно- и двухслойные частицы активной фазы. Наибольшие средняя длина и число слоев кристаллитов MoS₂ были характерны для КСоМо/SiO₂ катализатора, наименьшие – для образца КСоМо/ZrO₂ (таблица 6). Таким образом, тип использованного носителя оказывал влияние на геометрические характеристики частиц активной фазы, что может быть связано с различной степенью взаимодействия носителей и предшественников активного компонента. Анализ полученных результатов показал, что значение дисперсности частиц активной фазы для катализатора, нанесенного на SiO₂, было самым низким, а для катализатора на ZrO₂ – наибольшим, образцы КСоМо/TiO₂ и КСоМо/Al₂O₃ характеризовались промежуточными значениями дисперсности.

Данные, полученные методом РФЭ-спектроскопии для сульфидированных катализаторов, указывают на то, что степень сульфидирования молибдена была одинаковой для всех образцов – концентрации MoS₂ находились в диапазоне 79–82 отн.%. Селективность образования активной фазы для катализаторов серии была также близка – относительное содержания Со в CoMoS фазе составляло 32-38%, более половины атомов кобальта образовывали малоактивные отдельные сульфиды CoS_x – 47-57%.

Каталитические свойства синтезированных КСоМо/Sup образцов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 представлены в **таблице 7.**

emeen mogenan	i i enceence	1 (1 200	e,1 110 mm	,	1,112 ebipb	• 100 IME	
Катализатор	Конверсия (%)		Константа ×10 ⁵ (мо	а скорости оль ч ⁻¹ г ⁻¹)	$TOF \times$	$S_{\Gamma Д C /}$	
	ГДС	ГИДО	kгдс	<i>к</i> гидо	ГДС	ГИДО	ГИДО
KCoMo/SiO ₂	4	1	0.9	21	0.23	5	6.2
KCoMo/TiO ₂	36	26	9.5	865	1.14	110	1.5
KCoMo/ZrO ₂	4	2	1.0	62	0.25	17	2.1
KCoMo/Al ₂ O ₃	22	9	5.5	302	0.90	53	2.5

Таблица 7- Каталитические свойства синтезированных КСоМо/Sup катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 (T=250 °C, P = 1.5 МПа, ОСПС = 5 ч⁻¹, H₂/сырье = 100 нл/л).

Образец КСоМо/ТіО₂ демонстрировал наибольшую активность как в ГДС тиофена, так и в ГИДО *н*-гексена-1 во всем температурном диапазоне испытаний (250-340 °C) и, как следствие, характеризовался наименьшим значением *S*_{ГДС/ГИДО}. Катализатор KCoMo/SiO₂

обладал низкой ГДС активностью и наибольшим уровнем селективности *S*_{ГДС/ГИДО} на всех режимах испытаний.

Для того чтобы понять, является ли разница в активности исследуемых образцов следствием влияния природы носителя или только геометрических характеристик активной фазы были построены трехмерные зависимости значений *TOF* для ГДС тиофена и ГИДО *н*-гексена-1 на KCoMo/Sup и K_x-CoMoS/Al₂O₃ катализаторах [2] от средних длины и числа слоев кристаллитов CoMoS₂ (**рисунок 5**).



Рисунок 5 – 3D зависимости значений частоты оборотов для реакций ГДС и ГИДО на КСоМо/Sup (●) и K_x-CoMoS/Al₂O₃ катализаторах [2] (■) от средних длины и числа слоев кристаллитов CoMoS₂.

Активность образцов, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 , хорошо коррелировала с активностью K_x -CoMoS/Al₂O₃ катализаторов с различным содержанием калия [2]: значения *TOF* ГДС и ГИДО снижались с ростом линейных размеров частиц активной фазы, что указывает на сходство природы активных центров для реакций ГДС и ГИДО, нанесенных на Al_2O_3 и SiO₂. Высокие значения *TOF* ГДС и ГИДО для катализатора на TiO₂ и низкие – на ZrO₂ в совокупности с геометрическими характеристиками активной фазы позволяют предположить, что природа носителя оказывает более значительное влияние на свойства активных центров данных образцов, нежели чем у катализаторов, синтезированных на Al_2O_3 и SiO₂.

Зависимость *S*_{ГДС/ГИДО} от соотношения количества реберных и угловых CoMo центров для катализаторов KCoMo/Sup и K_x-CoMoS/Al₂O₃ представлена на **рисунке 6**.



Рисунок 6 - Зависимость значения селективности $S_{\Gamma ДC/\Gamma ИДO}$ от соотношения количества реберных и угловых атомов Со для катализаторов KCoMo/Sup (•) и K_x-CoMoS/Al₂O₃ (**•**) [2].

Селективность катализаторов, нанесенных на ZrO₂, SiO₂ и Al₂O₃, хорошо коррелировала с селективностью образцов серии K_x -CoMoS/Al₂O₃, что указывает на сходство природы активных центров для реакций ГДС и ГИДО, полученных на трех разных носителях. Селективность катализатора на TiO₂ была намного ниже, что в совокупности со значением (f_e/f_c)_{CoMo} может быть объяснено значительным влиянием эпитаксиального взаимодействия частиц активной фазы и носителя на природу активных центров катализатора, нанесенного на TiO₂.

Синтезированные КСоМо/Sup катализаторы были исследованы в реакциях селективного гидрирования смеси *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1 (таблица 8). Наиболее активным в конверсии диена был образец КСоМо/ТіO₂, наименее активным - КСоМо/ZrO₂. Значения $SF_{C_6=/C_6}$ снижались в ряду:

KCoMo/Al₂O₃> KCoMo/TiO₂> KCoMo/ZrO₂> KCoMo/SiO₂

Значения $SF_{C_6=/C_6}$ для катализаторов, нанесенных на Al₂O₃ и TiO₂, были наибольшими. Данный факт свидетельствует о том, что на катализаторах KCoMo/Al₂O₃ и KCoMo/TiO₂ преобладают реакции гидрирования *н*-гексадиена-1,5 по одной связи над полным гидрированием.

Таблица 8 – Каталитические свойства KCoMo/Sup катализаторов в селективном гидрировании смеси *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1 (T=250 °C, P = 1.5 MПa, OCПC = $3,3 \text{ y}^{-1}$, H₂/сырье = 100 нл/л).

	Сте	пень превращения	(%)	Константа скорости	и ×10 ⁴ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹)	
Катализатор		ГИДД ²	х _{гидос7} 3		<i>k</i> _{ГИДОС7}	$SF_{C_6}=/C_6^4$
KCoMo/SiO ₂	52	31	1	10.1	1.5	0.8
KCoMo/TiO ₂	93	77	9	39.8	13.1	3.9
KCoMo/ZrO ₂	47	40	5	14.1	10.5	3.4
KCoMo/Al ₂ O ₃	60	49	10	18.1	14.3	4.0

Таблица 9 – Каталитические свойства (Co_{0.5})-K₂MoS₄/SiO₂ катализаторов в селективном гидрировании смеси *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1 (T=250 °C, P = 1.5 МПа, OCПС = $3,3 \text{ y}^{-1}$, H₂/сырье = 100 нл/л).

10	Сте	пень превращения	I (%)	Константа скорос	Константа скорости $\times 10^4$ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹)		
Катализатор	$x_{\Gamma I}^{1}$	ГИДД ²	$x_{\Gamma И Д O C 7}^{3}$	k _{гидд}	k _{гидос7}	$SP_{C_6} = /C_6$	
KMo	98	82	91	48.0	337.1	0.9	
CoKMo	97	77	25	40.1	38.8	1.2	
Co+KMo	98	78	5	41.1	6.8	1.2	
K-CoPMo	96	76	34	38.7	47.3	0.9	

¹ конверсия *н*-гексадиена-1,5, рассчитанная по формуле (4)

² степень гидрирования *н*-гексадиена-1,5, рассчитанная по формуле (6)

³ конверсия *н*-гептена-1, рассчитанная по формуле (5)

⁴ селективный фактор, показывающий отношение гексенов к *н*-гексану в гидрогенизате, рассчитанный по формуле (9)

В пятой главе, состоящей из двух разделов, в качестве объектов исследования (Co_{0.5})-K₂MoS₄/SiO₂ катализаторов, рассматривается серия синтезированных с использованием прекурсора, являющегося предшественником как активного металла – молибдена, так и модификатора – калия. Образец K₂MoS₄/SiO₂ (далее «KMo») был получен пропиткой влагоемкости силикагеля раствором K_2MoS_4 ПО В диметилформамиде (ДМФА), Co_{0.5}-K₂MoS₄/SiO₂ (обозначен как «CoKMo») – пропиткой носителя совместным раствором K₂MoS₄ и Co(acac)₂ в ДМФА. Катализатор состава Co_{0.5}-K₂MoS₄/SiO₂, промаркированный как «Co+KMo», был синтезирован последовательной пропиткой SiO₂ с промежуточным этапом сушки растворами TTMK и Со(асас)₂ в ДМФА. Образец сравнения К-Со-РМо₁₂S/SiO₂ (далее «К-СоРМо») был получен пропиткой носителя водным раствором, содержащим РМо₁₂ГПК, цитрат кобальта и КОН. Количество наносимых металлов рассчитывалось таким образом, чтобы на 1 нм² поверхности носителя приходилось 2 атома Мо.

Состав синтезированных катализаторов представлен в таблице 10.

Таблица 10 – Состав и текстурные характеристики ($Co_{0.5}$)- K_2MoS_4/SiO_2 катализаторов и образца сравнения на основе $PMo_{12}\Gamma\Pi K$.

Karauuzaron	Обозначение	Содержание металлов мас. %			Мольное отношение		S _{БЭТ,}	V _p ,
Катализатор		Co	Mo	К	K Mo	Co Mo	м ² /г	см ³ /г
K ₂ MoS ₄ /SiO ₂	КМо	0.0	8.8	7.2			273	0.51
Co _{0.5} -K ₂ MoS ₄ /SiO ₂	CoKMo	2.6	8.6	7.0	2	0.5	311	0.66
Co _{0.5} -K ₂ MoS ₄ /SiO ₂	Co+KMo	2.6	8.6	7.0	Z	0.5	278	0.52
K-Co-PMo ₁₂ S/SiO ₂	K-CoPMo	2.6	8.6	7.0			255	0.64

Значение дисперсности частиц на поверхности катализатора КМо оказалось меньше, чем для образцов Со+КМо и СоКМо (таблица 11). Это может быть связано с тем, что в процессе сульфидирования кобальт декорирует ребра кристаллитов MoS₂ и ограничивает их рост. Наибольшее отношение реберных активных центров к угловым обнаружено на катализаторе К-СоРМо, а для Со+КМо и СоКМо катализаторов оно было – наименьшим.

Катализатор	2, 11.11	IV	D	$(f_e/f_c)_{\rm Mo}$	$(\% \text{ mac.})^2$	$(f_e/f_c)_{\rm CoMo}$
КМо	4.4	2.6	0.27	5.4	-	-
СоКМо	3.3	2.3	0.35	3.6	0.61	6.0
Co+KMo	3.4	2.2	0.34	3.9	0.57	2.8
K-CoPMo	5.7	2.8	0.21	7.4	0.39	6.6

Таблица 11 – Морфология частиц на поверхности (Co_{0.5})-К₂MoS₄/SiO₂ катализаторов.

¹Реберно-угловое отношение для частиц MoS₂, рассчитанное по результатам ПЭМ ВР;

²Эффективное содержание Со в СоМоЅ фазе;

³Реберно-угловое отношение для частиц CoMoS₂, рассчитанное по результатам ПЭМ ВР и РФЭС.

Стоит отметить, что количество этапов синтеза катализаторов с использованием K_2MoS_4 и $Co(acac)_2$ сказывалось незначительно на геометрических характеристиках частиц на поверхности – значения средних длины и числа слоев кристаллитов MoS_2 были близкими. При этом соотношение промотированных реберных центров к угловым было вдвое больше у образца, синтезированного в одну стадию.

Анализ результатов РФЭ-спектроскопии для образцов, синтезированных из новых прекурсоров, показал, что энергии связи для частиц, образованных кобальтом, хорошо согласовывались с литературными данными. Мо 3*d* спектр (**рисунок 7**) содержал нехарактерные для традиционных сульфидных катализаторов Мо $3d_{5/2}$ пики при энергиях связи ~228,6±0,1 эВ и в диапазоне 230,0-230,7 эВ, относящиеся к атомам молибдена в интеркалированной фазе K–MoS₂ и MoS₄²⁻ состояниях, соответственно [5]. Для катализаторов, синтезированных на основе K₂MoS₄, пиков, характерных молибдену в кислородном окружении, обнаружено не было.



Рисунок 7 – Мо 3*d* РФЭ-спектры $Co_{0.5}$ -K₂Mo/SiO₂ катализатора. Фиолетовым показан Мо⁶⁺ в составе K₂MoS₄; бирюзовым: K-MoS₂; красным: MoS₂.

Степень сульфидирования молибдена в катализаторе К-СоРМо составила 82 % отн., а в катализаторах на основе ТТМК - 100%, т.к. молибден был изначально представлен связанными с серой частицами. Распределение кобальта было близким для всех образцов: треть атомов кобальта декорировали кристаллит MoS₂ с образованием активных наночастиц CoMoS₂. Селективность образования активной фазы была невысокой – половину атомов кобальта образовывали малоактивные сульфиды CoS_x.

Одним из характерных отличий катализаторов из ТТМК с точки зрения РФЭС было наличие сигналов с энергией связи 228.6 ± 0.1 эВ, относящихся к связи атома молибдена с интеркалированным атомом калия К-Мо⁴⁺ [5], причем для катализатора КМо это значение оказалось наибольшим. Этот факт можно объяснить тем, что для остальных образцов доля молибдена, связанного с калием, при сульфидировании уменьшается в связи с образованием СоМоЅ фазы.

Каталитические свойства КМо и триметаллических катализаторов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 представлены в **таблице 12**.

Катализатор _	Конверсия (%)		Константа скорости ×10 ⁵ (моль ч ⁻¹ г ⁻¹)		Sгдслгидо
	ГДС	ГИДО	kгдc	kгидо	
KMo	11	42	2.3	1595	0.2
CoKMo	32	31	7.7	1078	1.1
Co+KMo	56	33	16.5	1174	2.0
K-CoPMo	18	15	4.0	498	1.2

Таблица 12 – Каталитические свойства синтезированных ($Co_{0.5}$)- K_2MoS_4/SiO_2 катализаторов и образца сравнения в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 (T=250 °C, P = 1.5 МПа, ОСПС = 5 ч⁻¹, H₂/сырье = 100 нл/л).

Катализаторы СоКМо и Со+КМо проявляли наибольшую активность в ГДС тиофена, при этом Со+КМо обладал наибольшей селективностью *S*_{ГДС/ГИДО}. Не промотированный кобальтом КМо катализатор показал наименьшую селективность *S*_{ГДС/ГИДО}, что указывало на преобладание реакций ГИДО над реакциями ГДС, очевидно в силу наличия координационно ненасыщенных центров Мо^{IV}.

Катализаторы (Co_{0.5})-K₂MoS₄/SiO₂ и образец сравнения были также исследованы в реакциях селективного гидрирования смеси *н*-гексадиена-1,5 и *н*-гептена-1 (**таблица 9**). Образец КМо проявлял наибольшую активность в гидрировании как *н*-гексадиена-1,5, так и *н*-гептена-1. Значения селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ при этом снижались в ряду:

 $CoKMo \approx Co+KMo > K-CoPMo \approx KMo.$

Наибольшее значение селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ было получено для образцов СоКМо и Со+КМо (~1.2), тогда как значение $SF_{C_6=/C_6}$ для катализатора, полученного из традиционных прекурсоров, и КМо было наименьшим.

Для оценки эффективности исследуемых образцов в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 была построена зависимость значений селективности *S*_{ГДС/ГИДО} от конверсии тиофена для всех исследуемых групп катализаторов (**рисунок 8**).



Рисунок 8 – Зависимость селективности $S_{\Gamma \square C/\Gamma \square \square D}$ в гидроочистке смеси тиофена и *н*-гексена-1 от конверсии тиофена для (Co)MoS [1], K_x-CoMoS [2], (K)-WS₂ и (K)-Co(Ni)WS, KCoMo/Sup и (Co_{0,5})-K₂MoS₄/SiO₂ катализаторов.

Соотнесение полученных данных для (K)-Ni(Co)WS/Al₂O₃, KCoMo/Sup и (Co_{0,5})-K₂MoS₄/SiO₂ с каталитическими свойствами K_x-CoMoS/Al₂O₃ [2] образцов позволило сформировать рекомендации по применению данных систем в селективной гидроочистке БКК. Так, катализаторы Ni-WS/Al₂O₃ с высокой активностью в реакциях удаления серы и удовлетворительным уровнем $S_{\Gamma ДС/\Gamma ИДO}$ являются предпочтительными для сырья с высоким содержанием серы. К-модифицированные CoMo системы предпочтительны для низкосернистого БКК, полученного в процесс FCC на предварительно гидроочищенном вакуумном газойле, со значительным количеством олефинов. Образец Co+KMo/SiO₂ был селективнее, чем проявляющие высокую активность Co(Ni)WS₂ катализаторы. В то же время катализатор Co+KMo/SiO₂ показал более высокую конверсию тиофена при T=250 °C, чем модифицированные калием K_x-CoMoS/Al₂O₃ [2], K-CoWS и K-WS₂ образцы.

Катализатор гидроочистки БКК должен быть высокоселективным по отношению к реакциям ГДС и обладать максимально низкой активностью в гидрировании олефинов для достижения ультранизкого содержания серы в гидрогенизате и минимального снижения октанового числа. В случае, если такой катализатор будет селективным в отношении частичного гидрирования диенов, то проведение ГО БКК на одном катализаторе, селективном для обоих процессов, позволило бы получить дополнительный положительный экономический эффект за счет снижения ресурсных и энергетических затрат. Для оценки возможности использования единой для двух процессов каталитической композиции была построена зависимость значений селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ от селективности $S_{\Gamma ДC/\Gamma ИДO}$ (рисунок 9).



Рисунок 9 – Зависимость значений селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ от селективности *S*_{ГДС/ГИДО} на KCoMo/Sup (×) и (Co_{0,5})-K₂MoS₄/SiO₂ ($^{\circ}$) катализаторах.

Зависимость значений селективности $S_{\Gamma C/\Gamma U A O}$ и селективного фактора $SF_{C_6=/C_6}$ носит обратно пропорциональный характер. С точки зрения селективности процесса наиболее подходящим для селективной гидроочистки БКК оказался катализатор KCoMo/SiO₂, для селективного гидрирования диенов — образцы KCoMo/Al₂O₃ и KCoMo/TiO₂. Для катализаторов серии (Co_{0,5})-K₂MoS₄/SiO₂ наблюдалась похожая зависимость: приготовленный в одну стадию образец был предпочтительнее для селективного гидрирования диенов, поэтапно синтезированный — для селективной

гидроочистки БКК. Характерной особенностью катализаторов, нанесенных на SiO₂, оказалось низкое значение $SF_{C_6}=/C_6$ по сравнению с образцами на других носителях. В то же время, более высокая селективность и активность катализаторов СоКМо и Со+КМо, чем у катализаторов, синтезированных из H₃PMo₁₂O₄₀, в более жестких условиях проведения процесса гидроочистки смеси тиофена и *н*-гексена-1 (T= 300-340 °C, ОСПС = 12,5-20 ч⁻¹), позволяет рекомендовать данные системы для гидроочистки высокосернистого БКК.

выводы

1. Модифицирование Co(Ni)WS/Al₂O₃ катализаторов калием привело к снижению активности в реакциях гидрообессеривания и гидрирования олефинов в зависимости от состава преобладающих на поверхности частиц активной фазы, установленных с помощью РФЭС, в ряду:

KWS <KNiWS < CoS_x + KWS,

при этом степень сульфидирования активных металлов уменьшалась, а средняя длина кристаллитов активной фазы незначительно увеличивалась; максимальным коэффициентом селективности ГДС/ГИДО обладал наименее активный K-W/Al₂O₃ катализатор.

2. Природа носителя оказывает значительное влияние на размерные характеристики частиц активной фазы триметаллических КСоМо/Sup катализаторов. Показано, что применение SiO₂ в качестве носителя позволяет достичь наибольшей ГДС/ГИДО селективности ($S_{ГДС/ГИДO} = 6.2$) при низкой дисперсности частиц активной фазы. Для катализаторов, нанесенных на Al₂O₃ и TiO₂, установлена максимальная селективность в гидрировании *н*-гексадиена-1,5 до гексенов ($SF_{C_6} = /C_6 \approx 4$).

3. Применение K₂MoS₄ в качестве прекурсора Co_{0.5}-K₂MoS₄/SiO₂ катализаторов, сочетающего в себе и активный металл (Mo), и модификатор-калий, позволило достичь более высокую дисперсность частиц активной фазы и, как результат, оптимальное сочетание высокого уровня ГДС активности и удовлетворительной селективности по сравнению с катализатором из H₃PMo₁₂O₄₀.

4. Установлено, что проводить совместное селективное гидрообессеривание и селективное гидрирование диенов БКК на каком-либо одном из исследованных калиймодифицированных катализаторов не представляется целесообразным; следует технологически разделить задачи на отдельные процессы, и каждый из них проводить на подходящей каталитической системе.

5. Показано, что для исследованных КСо(Ni)Mo(W)S катализаторов невозможно одновременно достичь высокого уровня ГДС активности и ГДС/ГИДО селективности в гидроочистке модельного БКК: образцы, синтезированные на основе K₂MoS₄ и ацетилацетоната кобальта Co(acac)₂, а также сульфидный Ni-W/Al₂O₃ катализатор, обладали оптимальным балансом высокой ГДС активности при удовлетворительной *S*_{ГДС/ГИДО} селективности; катализатор К-CoMo/SiO₂ на основе H₃PMo₁₂O₄₀ проявлял умеренную ГДС активность при наибольшей ГДС/ГИДО селективности.

Список цитируемой литературы:

[1] Nikulshin P.A. et al J. of Catal. 2014. (312). C. 152–169.

- [2] Ishutenko D., Nikulshin P., Pimerzin A. Catal. Today. 2016. (271). C. 16–27.
- [3] Daage M., Chianelli R.R. J. of Catal. 1994. № 2(149). C. 414–427.

[4] US Patent 5853570A
[5] Cordova A. *et al* ACS Catal. 2015. № 5(5). C. 2966–2981.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях: Статьи в журналах из перечня ВАК:

1. П. Никульшин, Д. Ишутенко, **Ю. Анашкин**, А. Можаев, А. Пимерзин Selective hydrotreating of FCC gasoline over KCoMoP/Al₂O₃ catalysts prepared with H₃PMo₁₂O₄₀: Effect of metal loading, Fuel 182 (2016) 632–639

2. Д. Ишутенко, П. Минаев, **Ю. Анашкин**, М. Никульшина, А. Можаев, К. Маслаков, П. Никульшин Potassium effect in K-Ni(Co)PW/Al₂O₃ catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline, Appl. Catal. B 203 (2017) 237–246

3. Ю. Анашкин, Д. Ишутенко, В. Максимов, А. Пимерзин, В. Коган, П. Никульшин Effect of carrier properties on the activity of supported KCoMoS catalysts in the synthesis of alcohol from syngas, React. Kinet. Mech. Catal. 127 (2019) 301–314

4. Д. Ишутенко, **Ю. Анашкин**, П. Никульшин, The effect of carrier in KCoMoS-supported catalysts for hydro-upgrading of model FCC gasoline Appl. Catal. B 259 (2019) 118041

Патенты РФ на изобретения:

1. Патент РФ 2637808 Никульшин П.А., Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Пимерзин А.А., Капустин В.М., Чернышева Е.А., Максимова А.В. Катализатор, способ его приготовления и процесс селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга. 2. Патент РФ 2705397 Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Никульшин П.А., Пимерзин А.А Способ приготовления катализатора селективной гидроочистки олефинсодержащего углеводородного сырья

Тезисы и материалы докладов конференций:

1. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Дорохов В.С., Коган В.М., Никульшин П.А. Влияние природы носителя триметаллических КСоМоS-катализаторов на активность в селективной гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга и синтезе спиртов из синтез-газа, материалы «Переработка углеводородного сырья. комплексные решения» (Левинтерские чтения) – Самара, 2016 – С. 12-13

2. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А. Effect of support of ternary KCoMoS catalysts on the morphology of active phase species and their properties in selective FCC gasoline hydrotreating, материалы "Mechanisms of Catalytic Reactions" X International Conference - Светлогорск, 2016 - C. 122

3. Анашкин Ю., Ишутенко Д., Никульшин П. Влияние природы носителя на активность КСоМоS-катализаторов селективной гидроочистки модельного бензина каталитического крекинга, материалы «ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» - Екатеринбург, 2016 – С. 94

4. Ишутенко Д., Анашкин Ю., Никульшин П., Пимерзин А. Влияние природы носителя на активность КСоМоS катализаторов в селективном гидрировании диена, материалы «ХХ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» - Екатеринбург, 2016 – С.114 5. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Дорохов В.С., Коган В.М., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Исследование каталитических свойств нанесенных сульфидных КСоМоS – катализаторов селективной гидроочистки и неполного гидрирования диенов в синтезе спиртов из синтез-газа, материалы II Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» - Плёс, 2017 – С. 210 6. Анашкин Ю.В. Влияние природы носителя на свойства КСоМоS катализаторов в реакции селективного гидрирования непредельных углеводородов, материалы VIII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы» - Москва, 2017 – С. 271

7. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Минаев П.П., Никульшина М.С., Можаев А.В., Никульшин П.А. Comparison of the potassium effect on Ni(Co)PW and CoP-Mo catalysts for selective hydrotreating of model FCC gasoline, материалы 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017) – Флоренция, 2017 - C. 487

8. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Effect of the support in KCoMoS-supported catalysts on selective hydrotreating of model FCC gasoline, материалы 13th European Congress on Catalysis (EUROPACAT 2017) – Флоренция, 2017 – С. 542

9. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Трубина М.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Влияние природы носителя КСоМоS катализаторов в селективной гидроочистке модельного бензина каталитического крекинга, материалы VIII Международной конференция РХО имени Д. И. Менделеева – Москва, 2017 – С. 8

10. **Анашкин Ю.В.**, Ишутенко Д.И., Трубина М.В., Пимерзин А.А. Использование мезоструктурированных материалов в гидроочистке бензина каталитического крекинга, материалы III Всероссийской научной конференции Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов – Иваново, 2018 – С. 282

11. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Effect of the magnesia in KCoMoS supported catalyst on selective hydrotreating of model FCC gasoline, материалы 2th International Symposium on Heterogeneous Catalysis. Catalysis: a motor of economy – София, 2018

12. Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Novel precursors in synthesis of KCoMoS catalysts for selective hydrotreating of FCC gasoline, материалы 2th International Symposium on Heterogeneous Catalysis. Catalysis: a motor of economy – София, 2018

13. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Использование новых прекурсоров в синтезе КСоМоS катализаторов селективной гидроочистки бензинов каталитического крекинга, материалы XII Международной Конференции молодых ученых по нефтехимии – Звенигород, 2018 – С. 90

14. Анашкин Ю.В., Ишутенко Д.И., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. The novel trimetallic Co-K-PMo catalysts supported on different carriers and their application in production of high-octane gasoline components, материалы VIII Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide – Kaбyp, 2019

15. Ишутенко Д.И., **Анашкин Ю.В.**, Никульшин П.А., The novel way to synthesize supported KCoMoS catalysts for selective hydrotreating of FCC gasoline, материалы VIII Molecular Aspect of Catalysis by Sulfide – Кабур, 2019

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 24.1.092.02 при ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»

Тираж _____ экз.